

Bestimmung der Brechungsverhältnisse von Zuckerlösungen.

Von Albert v. Obermayer.

(Ausgeführt im k. k. physikalischen Institute.)

Zuckerlösungen sind in optischer Beziehung so wichtige Substanzen, daß eine genaue Bestimmung ihrer Brechungsverhältnisse wünschenswerth erschien. Zugleich ergab sich dabei die Gelegenheit, die bisher für den Zusammenhang zwischen Brechungsvermögen und Dichten aufgestellten Relationen auch an diesen Lösungen zu prüfen.

Zu diesem Behufe wurden Lösungen von reinem, trockenen, weißen Kandiszucker in destillirtem Wasser bereitet, ihre Brechungsquotienten für die sieben Frauenhofer'schen Linien und ihre Dichten bestimmt.

Von den untersuchten Lösungen enthielten 100 Gewichtstheile 10, 20 und 30 Gewichtstheile Zucker. Die Fehler in diesen Bestimmungen betragen höchstens 0.0008 Gewichtstheile, was die fünfte Decimalstelle des Brechungsquotienten kaum um eine Einheit ändert.

Jede Lösung wurde unmittelbar vor der Messung bereitet, um von den Änderungen unabhängig zu sein, welchen Zuckerlösungen bei längerer Aufbewahrung ausgesetzt sind.

Zu den Messungen der Deviationen diente ein Steinheil'sches Hohlprisma, welches gar keine Eigenablenkung zeigte und dessen brechender Winkel sich als Mittel von neunundzwanzig Beobachtungen zu $59^{\circ} 48' 58''$ ergab. Die größten Abweichungen einzelner Beobachtungen von diesem Mittelwerthe betragen 5 Secunden auf- und abwärts. Die Temperatur schien den Prismenwinkel wenigstens innerhalb jener Grenzen, in welchen sie während der Versuche schwankte, nicht zu ändern.

Der Prismenwinkel, sowie die Deviationen für die sieben Frauenhofer'schen Linien wurden mit einem Starke'schen Goniometer gemessen. Die beiden zur Elimination des Excentricitätsfehlers um

180° gegen einander verstellten Ablesung-Mikroskope, gestatten mittelst Ocularmikrometern noch einzelne Secunden abzulesen. Die größten möglichen Einstellungs- und Ablesungsfehler betragen dabei kaum über zwei Secunden.

Zur Messung wurden die einzelnen Frauenhofer'schen Linien auf das Minimum der Deviation eingestellt und das Brechungsverhältniß nach der Formel:

$$n = \frac{\sin \frac{1}{2}(D + A)}{\sin \frac{1}{2}A},$$

worin A der Prismenwinkel und D das Minimum der Deviation sind, berechnet. Um die Größe D für eine Frauenhofer'sche Linie zu erhalten, wurden zwei Einstellungen gemacht; die eine wenn das Prisma nach der einen, die andere, wenn es nach der anderen Seite, der durch die Collimatorachse gezogen gedachten Mittellinie ablenkte. Die Hälfte des Winkels, um welchen das Fernrohr von einer dieser Stellungen zur andern verschoben werden muss, gibt die gesuchte Minimalablenkung. Mit dem arithmetischen Mittel zweier solcher Beobachtungen wurde dann nach obiger Formel das n gerechnet.

Zur Beobachtung der Temperatur der Lösungen während der Messungen, diente ein Fastré'sches Thermometer mit willkürlicher Skala, das für Temperaturen von 0 bis 30° C. ausreichte. Es ergab eine Vergleichung mit einem anderen Fastré'schen Thermometer dessen Eis- und Siedepunkt genau bestimmt wurde, daß 5.9996 Theilstriche der willkürlichen Skala 1° C. ausmachten. Aus der Ablesung x in Theilstrichen der willkürlichen Skala und der Lage des Eispunktes bei 1.5 ergab sich für die Temperatur t in Graden Celsius,

$$t = (x - 1.5) 0.16667.$$

Das Thermometer war während der Messung der Deviationen durch die Eingußöffnung des Prismas, bis über die Hälfte seines cylindrischen Gefäßes eingetaucht. Nichts destoweniger sind die Temperaturangaben, besonders zu Anfang der Beobachtungen, um zwei bis drei Theilstriche gefehlt. Während der Messungen blieb die Temperatur nicht constant, sondern stieg manchmal beinahe um zehn Theilstriche. Es wurde dieselbe daher vor und nach jeder Deviations-

Nr. der Lösung	Concentration	B		C		D		E		F		G		H	
		n	t	n	t			n	t		t	n	t	n	t
1.		—	—	1·34588	140	1·34745	140	—	—	1·35173	141	1·35529	141	—	—
2.	10 Procent	1·34508	126·5	1·34581	127	1·34769	127·5	1·35000	127·5	1·35196	129·5	1·35554	127·5	1·35858	128·5
		1·34504	129·5	1·34580	130	1·34766	130	1·34997	130	1·35192	130·5	—	—	—	—
3.		1·34493	136·25	1·34572	132·5	1·34761	133	1·34991	133·75	1·35195	129·5	1·35541	135	1·35844	136
		1·34503	131	—	—	—	—	—	—	1·35186	135·5	—	—	—	—
4.	20 Procent	1·36075	139·5	1·36148	140·25	1·36340	141	1·36578	142·25	1·36780	143·5	1·37147	143·75	1·37462	144·75
		1·36062	145·25	—	—	1·36329	146	1·36567	147·5	1·36777	147	1·37139	147·25	1·37461	147·25
5.		1·36101	127·5	1·36175	128	1·36368	129	1·36606	129·25	1·36813	127	1·37178	130	1·37495	131
6.		1·37819	127·5	1·37896	127·5	1·38097	128	1·38346	128·25	1·38555	128·5	1·38939	129	1·39269	129
7.	30 Procent	1·37781	142·75	1·37860	142·25	1·38062	141·75	1·38310	141	1·38530	138	1·38910	140	1·39234	140·5
		—	—	1·37853	145·5	1·38055	145	—	—	1·38511	145·5	1·38897	144·75	1·39223	145·5
		—	—	—	—	—	—	—	—	1·38516	144	—	—	—	—

bestimmung abgelesen. Das Mittel dieser Ablesungen galt als Beobachtungstemperatur.

Schließlich mag noch bemerkt werden, daß sich während der Versuche auch die Concentration der Lösung vollkommen constant erhielt, wenn das Einfüllen der Lösung mit gehöriger Aufmerksamkeit geschah.

In der vorhergehenden Tafel sind die aus den gemessenen Deviationen berechneten Brechungsquotienten n , sammt den Beobachtungstemperaturen in Theilstrichen der willkürlichen Skala, eingetragen.

Um die in der Tafel eingetragenen Brechungsquotienten auf dieselbe Temperatur zu beziehen, wurden aus denjenigen, welche für dieselbe Concentration und Frauenhofer'sche Linie gelten und deren Temperatur um wenigstens fünf Theilstriche verschieden ist, die Temperaturscorrectionen für einen Theilstrich der willkürlichen Skala gerechnet. Da nun angenommen werden kann, daß innerhalb der geringen Temperaturschwankungen, wie sie in den Versuchen vorkommen, sich bei derselben Concentration die Brechungsquotienten für alle Frauenhofer'schen Linien mit der Temperatur gleichmäßig verändern, wurde aus den für jede Concentration gerechneten Correctionen das Mittel genommen, und mit diesem Werthe die Umrechnung der, in der Tafel eingetragenen Brechungsquotienten auf die Temperatur von 135 Theilstrichen oder 22.26° C. vorgenommen.

Diese Mittelwerthe sind:

für einen Theilstrich	für 1° C
10% 0.0000178	0.0001068
20% 0.0000218	0.0001309
30% 0.0000259	0.0001553.

Es folgen nun die mit diesen Werthen berechneten n . Zum Vergleich sind in der ersten Vertikalreihe der nachfolgenden Zusammenstellung die von Van der Willigen ¹⁾ gefundenen Brechungsquotienten des destillirten Wassers eingetragen.

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 122, Seite 19

Wasser	10%	20%	30%
<i>B</i> . . . 1.33032	1.34495	1.36085	1.37800
<i>C</i> . . . 1.33102	1.34568	1.36160	1.37878
<i>D</i> . . . 1.33282	1.34756	1.36354	1.38080
<i>E</i> . . . 1.33503	1.34989	1.36594	1.38327
<i>F</i> . . . 1.33699	1.35185	1.36798	1.38538
<i>G</i> . . . 1.34050	1.35541	1.37167	1.38923
<i>H</i> . . . 1.34339	1.35846	1.37486	1.39251.

Die größten Fehler dieser Werthe übersteigen keinesfalls zwei Einheiten der fünften Decimalstelle, weil ja die durch Umrechnung erhaltenen Brechungsquotienten, von den in der Zusammenstellung gegebenen Mittelwerthen, um nicht mehr als 0.00002 abweichen.

Die Dichten der Lösungen wurden mittelst eines Piknometers bestimmt. An der engen Stöpselröhre desselben waren zwei Marken angebracht; das Gewicht wurde immer dann abgelesen, wenn die Flüssigkeit bei der unteren Marke stand. Dadurch wurde die Ausgleichung etwaiger Temperaturverschiedenheiten der Lösungen und der äußeren Luft ermöglicht. Überdieß wurde noch, nach jeder Gewichtsablesung, das oben beschriebene *Fastre'sche* Thermometer in die Lösung getaucht, um die volle Überzeugung von der Richtigkeit der beobachteten Temperatur zu erlangen.

Die Wägungen mögen bis auf 0.0004 Gramme genau sein. Sie wurden mit einem verglichenen Gewichtseinsatz vorgenommen. Alle Wägungen sind auf den luftleeren Raum reducirt und die Dichte ist nach der Formel:

$$d = q + \frac{P(1 - \frac{q}{\sigma})}{W} w$$

berechnet. Hierin bedeutet:

P das an den Gewichtsstücken abgelesene Gewicht der Flüssigkeit;
W das wahre Wassergewicht des Piknometers;

$\sigma = 8.4$ das specifische Gewicht der Gewichtsstücke, alle aus Messing vorausgesetzt. Die Änderungen dieses specifischen Gewichtes mit der Temperatur sind vernachlässigt;

w = 0.997923 das specifische Gewicht des Wassers bei der Temperatur von 22.26° C.;

q = 0.0018 das Gewicht eines Kubikcentimeters atmosphärischer Luft bei 22.26° C. und 752 Mm. mittleren Barometerstand.

Das wahre Wassergewicht W des Piknometers bei 22.26° C. ergab sich gleich 45.2319 Gramme.

Für die Gewichte P und die Dichten d wurden folgende Werthe gefunden:

Concentration.	Temperatur	P	d
10%	20.75° C.	47.0112 Gr.	1.03825
10%	21.58° C.	47.0058 Gr.	1.03810
20%	21.63° C.	48.9342 Gr.	1.08064
20%	23.02° C.	48.9058 Gr.	1.08001
30%	21.09° C.	51.0265 Gr.	1.12680
30%	22.45° C.	50.9998 Gr.	1.12620
30%	23.43° C.	50.9852 Gr.	1.12587.

Um die in dieser Weise bestimmten Dichten auf die Temperatur von 22.26° C. zu bringen, ist es nöthig die Änderung derselben mit der Temperatur zu kennen. Diese Änderungen wurden aus einer Tabelle genommen, die Pohl ¹⁾ aus Steinheil'schen Versuchen berechnete. Es sind dort die Änderungen der Dichte von Zuckerlösungen für einen Grad Celsius und für Concentrationen von 1 bis 25 Procent, bei einer Temperatur von 15.5° C. eingetragen. Um auch die Änderung der 30procentigen Lösung angenähert berechnen zu können, nahm ich an, daß die zweiten Differenzen der in der Tafel eingetragenen Werthe nahe an 25 Procent, constant gleich 11 seien, und daß dieß auch für die nicht mehr in der Tafel eingetragenen Werthe, wenigstens bis 30 Procent Geltung habe.

Die besagten Änderungen betragen dann:

bei 10 Procent	0.001018
20	0.000166
30 „	0.001018.

Mit Hilfe dieser Zahlen ergeben sich für die Dichten bei 22.26° C.

10 Procent	1.03812
20	1.08034
30 „	1.12639.

Ist P das Gesamtgewicht der Lösung, p jenes des darin enthaltenen Wassers, p' jenes des Zuckers; sind ferner N in D Bre-

¹⁾ Sitzungsberichte der kaiserl. Akad. d. Wissenschaften zu Wien. Bd. 11.

chungsquotient und Dichte der Lösung n , d ; n' und d' , jene des Wassers und des Zuckers, und bezeichnet man die Formen

$\frac{n^2-1}{d}$ oder $\frac{n-1}{d}$ durch γ , so sollte die Relation:

$$\gamma' = \frac{P}{p'} \Gamma - \frac{p}{p'} \gamma$$

für dieselbe Fraunhofer'sche Linie gelten.

Berechnet man die γ' wirklich, so findet man daß dieselben mit der Concentration zunehmen, daß diese Relation den Versuchsergebnissen also nicht entspricht.

Bezeichnet n_c den Brechungsquotienten einer Lösung von der Concentration c , n jene des Wassers, d_c die Dichte der Lösung, so ergibt sich aus den für die Zuckerlösungen bestimmten Zahlen:

	$\frac{n_{10}-n}{10 d_{10}}$	$\frac{n_{20}-n}{20 d_{20}}$	$\frac{n_{30}-n}{30 d_{30}}$	<u>Mittelwerth</u>
<i>B</i> . . .	0.001409	0.001413	0.001411	0.001411
<i>C</i> . . .	1412	1415	1413	0 1413
<i>D</i>	1420	1422	1420	1420
<i>E</i> . . .	1431	1431	1430	1430
<i>F</i> . . .	1431	1434	1432	1432
<i>G</i> . . .	1436	1443	1440	1440
<i>H</i> . .	1452	1456	1453	1453.

Es gilt somit sehr nahe die Relation:

$$n_c = n + K c d_c$$

worin K eine Constante bedeutet, deren angenäherte Werthe durch die angegebenen Mittelwerthe des Verhältnisses $\frac{n_c-n}{c \cdot d}$ gegeben sind.

Diese Formel gibt die Brechungsquotienten bis auf die vierte Decimalstelle genau.